

## Method and circuitry for controlling an electrode potential in electrolysis

Patent Number: DE3922959  
Publication date: 1989-12-21  
Inventor(s): DITTRICH KLAUS DIPL PHYS (DD); GRUESSNER THEODOR (DD); TUEMMEL PETER (DD)  
Applicant(s): DEFA ZENTRALSTELLE FUER FILMTE (DD)  
Requested Patent: ☐ DE3922959  
Application Number: DE19893922959 19890712  
Priority Number(s): DD19880318704 19880805  
IPC Classification: C25C1/00  
EC Classification: C25C7/06  
Equivalents: ☐ BG50110, ☐ DD277816

### Abstract

The invention relates to a method and a circuit arrangement (circuitry, circuit configuration) for controlling an electrode potential in electrolysis, especially multicomponent depletion electrolysis, preferably in silver recovery from photographic solutions, via a control circuit whose control signal is fed to a power rectifier arranged in the electrolytic circuit, and which control circuit is driven by an electrode potential which is affected by the electrolytic current and is measured by means of a reference electrode. In order to achieve a freely selectable setpoint for the electrode potential and controlling it as a function of the metal ion concentration in the electrolyte (1), the electrode potential signal derived from the electrolytic current is corrected in the control circuit by a potential which is not affected by the electrolytic current, depends only on the metal ion concentration and is measured by a second measuring electrode (4), and is achieved by a suitable circuit configuration. Thus a high and high-quality metal deposition performance is achieved while minimising the decomposition of the bath, even at very low metal ion concentrations, and a high reuse rate of demetallised solutions is

achieved.





19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3922959 A1

51 Int. Cl. 4:  
C25 C 1/00  
// C25C 1/20

21 Aktenzeichen: P 39 22 959.9  
22 Anmeldetag: 12. 7. 89  
43 Offenlegungstag: 21. 12. 89

DE 3922959 A1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

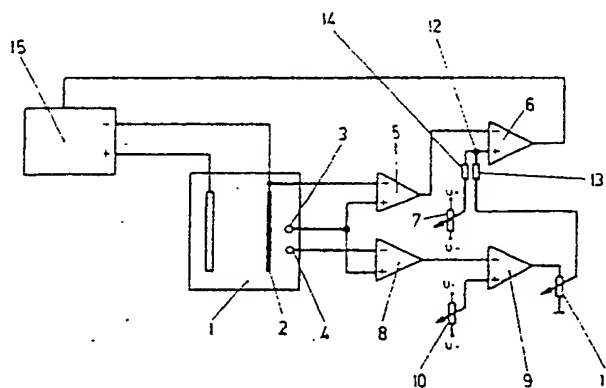
30 Unionspriorität: 32 33 31  
05.08.88 DD WP C 25 D/318704

71 Anmelder:  
DEFA Zentralstelle für Filmtechnik,  
Wissenschaftlich-technisches Zentrum, DDR 1197  
Berlin, DD

72 Erfinder:  
Dittrich, Klaus, Dipl.-Phys., DDR 1170 Berlin, DD;  
Grüßner, Theodor, DDR 1560 Potsdam, DD; Tümmel,  
Peter, DDR 1254 Schöneiche, DD

54 Verfahren und Schaltungsanordnung zur Regelung eines Elektrodenpotentials bei der Elektrolyse

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Schaltungsanordnung zur Regelung eines Elektrodenpotentials bei der Elektrolyse, insbesondere der Mehrstoffverarmungselektrolyse, vorzugsweise bei der Silberrückgewinnung aus fotografischen Lösungen, über eine Regelungsschaltung, deren Regelungssignal einem im Elektrolysestromkreis angeordneten Leistungsgleichrichter zugeführt wird und die durch ein vom Elektrolysestrom beeinflusstes und mittels einer Bezugsselektrode gemessenes Elektrodenpotential angesteuert wird. Zur Erzielung eines frei wählbaren Sollwertes für das Elektrodenpotential und einer Führung in Abhängigkeit von der Metallionenkonzentration im Elektrolyten (1) wird das vom Elektrolysestrom abgeleitete Signal des Elektrodenpotentials in der Regelungsschaltung durch ein vom Elektrolysestrom nicht beeinflusstes, nur von der Metallionenkonzentration abhängiges und von einer zweiten Meßelektrode (4) gemessenes Potential korrigiert und durch eine entsprechende Schaltungsanordnung realisiert. Bei hoher und qualitativ hochwertiger Metallabscheideleistung wird auch bei sehr kleinen Metallionenkonzentrationen die Badzersetzung minimiert und eine hohe Wiederverwendungsrate entmetallisierter Lösungen erreicht.



Fig

DE 3922959 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Schaltungsanordnung zur Regelung eines Elektrodenpotentials bei der Elektrolyse, vorzugsweise bei der Silberrückgewinnung aus fotografischen Lösungen. Anwendungsgebiet der Erfindung ist die elektrolytische Rückgewinnung oder die Gewinnung von Metallen aus metallhaltigen Lösungen.

Es ist bekannt, bei der Mehrstoffverarmungselektrolyse, insbesondere aus silberhaltigen fotografischen Lösungen, im Interesse ökonomischer und ökologischer Belange, den Elektrolyseprozeß so zu optimieren, daß trotz hoher Leistungskennziffern auch bei sehr kleinen Metallkonzentrationen in der metallhaltigen Lösung die Lösungszersetzung im Interesse einer hohen Wiederverwendungsrate gebrauchter Lösungen minimiert wird. Dabei ist das Potential der Arbeitskatode des Elektrolyseurs für den Metallrückgewinnungsprozeß, insbesondere von Silber aus fotografischen Fixierbädern, die prozeßbestimmende Größe hinsichtlich der Qualität des abgeschiedenen Metalls, der Beeinflussung der Lösung bezüglich ihrer Zersetzung während des Elektrolyseprozesses und der Leistungsfähigkeit der Elektrolysegeräte. Zur Anpassung des Katodenpotentials an den momentanen Metallgehalt einer Lösung, insbesondere den Silbergehalt, beschreibt das DD-WP 2 34 691 ein Verfahren und eine Schaltungsanordnung bei der Elektrolyse für eine von einem Elektrodenpotential angesteuerte Regelschaltung. Dieser Vorschlag ist dadurch gekennzeichnet, daß zu einem von einem Elektrodenpotential, vorzugsweise dem Katodenpotential, abgeleiteten Regelungssignal ein vom Elektrolysestrom zusätzlich abgeleitetes Regelungssignal addiert und eine daraus abgeleitete Regelgröße einer Regelschaltung zugeführt wird, deren Ausgangsspannung eine im Elektrolysestromkreis angeordnete elektronische Leistungsstufe ansteuert. Das Elektrodenpotential, gemessen gegen eine Bezugselektrode, ist stromabhängig. Dieses bekannte Verfahren zur kontinuierlichen Verschiebung eines Elektrodenpotentials verwendet ein nur indirekt von der Metallionenkonzentration abhängiges Korrektursignal, das dem Elektrolysestrom proportional ist, nicht aber direkt von der Metallionenkonzentration in der Lösung gewonnen wird.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Stromverstärkungsfaktor für die Regelungsschaltung des Elektrolyseurs, von dem das zu verschiebende Elektrodenpotential abhängt, nicht frei wählbar ist und theoretisch nur kleiner bzw. gleich dem Faktor 2 sein kann. Bei größeren notwendigen Stromverstärkungsfaktoren führt das Verfahren zu Instabilitäten im Regelkreis, in Extremfällen auch zum unerwünschten Maximalstrom.

Zweck der Erfindung ist die ökonomische und ökologische Optimierung der Abscheideelektrolyse, insbesondere von Silber aus fotografischen Lösungen, wobei bei hoher Abscheideleistung, auch bei sehr kleinen Metallkonzentrationen in den Lösungen, die Badzersetzung minimiert wird, um eine hohe Wiederverwendungsrate entmetallisierter Lösungen zu erreichen und gleichzeitig eine qualitativ hochwertige Metallabscheidung zu ermöglichen.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren und eine Schaltungsanordnung zur Regelung eines Elektrodenpotentials bei der Elektrolyse, insbesondere der Mehrstoffverarmungselektrolyse, vorzugsweise bei der Silberrückgewinnung aus fotografischen Lösungen, zu entwickeln, die mittels einer Regelschaltung einen Lei-

stungsgleichrichter für einen Elektrolyseur derart ansteuern, daß der Sollwert für das Elektrodenpotential frei wählbar und in Abhängigkeit von der Metallionenkonzentration im Elektrolyten fühlbar ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren und eine Schaltungsanordnung zur Regelung eines Elektrodenpotentials bei der Elektrolyse über eine von einem Elektrodenpotential angesteuerte Regelschaltung gelöst, deren Regelungssignal einem im Elektrolysestromkreis angeordneten Leistungsgleichrichter zugeführt wird, wobei dieses vom Elektrolysestrom beeinflusste Elektrodenpotential mittels einer Bezugselektrode gemessen wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das vom Elektrodenpotential abgeleitete Signal in der Regelungsschaltung durch ein vom Elektrolysestrom nicht beeinflusstes, nur von der momentanen Metallionenkonzentration im Elektrolyten abhängiges und von einer zweiten Meßelektrode im Elektrolyten gemessenes Potential korrigiert wird. Das elektrolysestromabhängige Elektrodenpotential und das metallionenabhängige Potential werden dabei in bezug auf eine gemeinsame Bezugselektrode bestimmt.

Als zweite Meßelektrode für die Messung der Metallionenkonzentration wird ein Meßwertgeber verwendet, der aus dem abzuscheidenden Metall oder dessen Metallsulfid besteht, bei der elektrolytischen Silberückgewinnung aus metallischem Silber oder Silbersulfid.

Die erfindungsgemäße Schaltungsanordnung zur Durchführung des Verfahrens besteht aus einem Elektrolysegerät mit Anode und Katode, einem regelbaren Leistungsgleichrichter, einer diesen ansteuernden Regelungsschaltung und Meßwertaufnehmern im Elektrolyten des Elektrolysegerätes und ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Abscheideelektrode, vorzugsweise die Katode, eines Elektrolyseurs mit einem Eingang eines ersten Differenzverstärkers, eine Bezugselektrode mit dem zweiten Eingang dieses ersten Differenzverstärkers und gleichzeitig mit einem Eingang eines zweiten Differenzverstärkers und eine nur die Metallionenkonzentration im Elektrolyten messende zweite Meßelektrode mit dem zweiten Eingang des zweiten Differenzverstärkers verbunden sind. Der Ausgang des ersten Differenzverstärkers ist auf einen Eingang eines dritten Differenzverstärkers und der Ausgang des zweiten Differenzverstärkers auf einen Eingang eines vierten Differenzverstärkers geführt, deren jeweils zweite Eingänge mit einer Referenzspannung beaufschlagt und der zweite Eingang des dritten Differenzverstärkers additiv mit dem Ausgang des vierten Differenzverstärkers verbunden sind. Der Ausgang des dritten Differenzverstärkers ist mit dem Eingang des regelbaren Leistungsgleichrichters verbunden.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. In der Abbildung zeigt die Figur

eine Darstellung der Schaltungsanordnung zur Regelung eines Elektrodenpotentials bei der Elektrolyse.

In einem Elektrolysegerät 1 sind eine Abscheideelektrode, die Katode 2, eine Bezugselektrode 3 und eine zweite Meßelektrode, die Sensitrode 4, die für eine Silberabscheidung aus silberhaltigen Flüssigkeiten aus Silber oder Silbersulfid besteht, sonst aus einem abzuscheidenden Metall oder dessen Metallsulfid, mit Flüssigkeitskontakt zum Elektrolyten angeordnet. Die Potentialdifferenz zwischen Katode 2 und Bezugselektrode 3 wird mit einem ersten Differenzverstärker dem Operationsverstärker 5, verstärkt und danach dem invertierenden Eingang eines dritten Differenzverstärkers, dem

Operationsverstärker 6, zugeführt.

Gleichzeitig verstärkt ein zweiter Differenzverstärker, der Operationsverstärker 8, das Differenzsignal von der Sensitrode 4 und der Bezugsselektrode 3, wobei dessen Ausgang auf den invertierenden Eingang eines vierten Differenzverstärkers, den Operationsverstärker 9, geführt ist. Um einen gemeinsamen Bezug für das elektrolysestromabhängige und das metallionenabhängige Potential zu erhalten, wird die Bezugsselektrode 3 gleichzeitig mit den nichtinvertierenden Eingängen des Operationsverstärkers 5 und des Operationsverstärkers 8 verbunden. Die Sensitrode 4 liegt an dem invertierenden Eingang des Operationsverstärkers 8. Der Ausgang dieses Operationsverstärkers 8 ist mit dem invertierenden Eingang des Operationsverstärkers 9 verbunden, dessen nichtinvertierender Eingang über ein Potentiometer 10 mit einer Referenzspannung zur Einstellung des Einsatzpunktes für das metallionenabhängige Korrektursignal beaufschlagt ist. Der Ausgang des Operationsverstärkers 9 ist über ein Potentiometer 11 zur Einstellung der Signalgröße am nichtinvertierenden Eingang 12 des Operationsverstärkers 6 über einen Widerstand 13 additiv mit einer an einem Potentiometer 7 einstellbaren Spannung für einen frei wählbaren Sollwert für ein konstantes Potential der Katode 2 über einen Widerstand 14 verbunden. Der Ausgang des Operationsverstärkers gibt danach eine Stellgröße an einem regelbaren Leistungsgleichrichter 15 ab. Damit folgen die Stellgröße, die Zellspannung und der Elektrolysestrom sowohl dem gemessenen Katodenpotential als auch der gemessenen momentanen Metallionenkonzentration im Elektrolyten. Mit der Anwendung eines durch direkte Messung der Metallionenkonzentration im Elektrolyten gewonnenen Korrektursignals für den Sollwert eines Elektrodenpotentials bleiben alle Vorteile bekannter Verfahren uneingeschränkt erhalten. Zusätzliche Vorteile sind die unbegrenzte Nutzung des vollen Regelbereiches für den Elektrolysestrom, größere Abscheideleistungen bei höheren Metallionenkonzentrationen im Elektrolyten und eine die Lösung schonende Betriebsweise bei geringen Metallionenkonzentrationen.

#### Aufstellung der verwendeten Bezugszeichen

- |  |    |
|--|----|
| 1 — Elektrolysegerät   |    |
| 2 — Katode   |    |
| 3 — Bezugsselektrode   |    |
| 4 — Sensitrode   |    |
| 5 — erster Differenzverstärker                               | 50 |
| 6 — dritter Differenzverstärker                              |    |
| 7 — Potentiometer  |    |
| 8 — zweiter Differenzverstärker                              |    |
| 9 — vierter Differenzverstärker                              |    |
| 10 — Potentiometer   | 55 |
| 11 — Potentiometer   |    |
| 12 — nichtinvertierender Eingang des 3. Differenzverstärkers |    |
| 13 — Widerstand  |    |
| 14 — Widerstand  | 60 |
| 15 — Leistungsgleichrichter                                  |    |

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Regelung eines Elektrodenpotentials bei der Elektrolyse, insbesondere der Mehrstoffverarmungselektrolyse, vorzugsweise bei der Silberrückgewinnung aus fotografischen Lösungen

über eine Regelschaltung, deren Regelungssignal einem im Elektrolysestromkreis angeordneten Leistungsgleichrichter zugeführt wird und die durch ein vom Elektrolysestrom beeinflusstes und mittels einer Bezugsselektrode gemessenes Elektrodenpotential angesteuert wird, dadurch gekennzeichnet, daß das vom Elektrolysestrom abgeleitete Signal des Elektrodenpotentials in der Regelungsschaltung durch ein vom Elektrolysestrom nicht beeinflusstes, nur von der momentanen Metallionenkonzentration im Elektrolyten abhängiges und von einer zweiten Meßelektrode (4) gemessenes Potential korrigiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolysestromabhängige und das metallionenabhängige Potential in bezug auf eine gemeinsame Bezugsselektrode (3) bestimmt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als zweite Meßelektrode (4) für die Messung der Metallionenkonzentration ein Meßwertgeber verwendet wird, der aus dem abzuscheidenden Metall oder dessen Metallsulfid besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Meßelektrode (4) für die Silberrückgewinnung aus metallischem Silber oder aus Silbersulfid besteht.

5. Schaltungsanordnung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem Elektrolysegerät mit Anode und Katode, einem regelbaren Leistungsgleichrichter, einer diesen ansteuernden Regelungsschaltung und Meßwertaufnahmen im Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß eine Abscheideelektrode, vorzugsweise die Katode (2) eines Elektrolysegerätes (1) mit einem Eingang eines ersten Differenzverstärkers (5), eine Bezugsselektrode (3) mit dem zweiten Eingang dieses ersten Differenzverstärkers (5) und gleichzeitig mit einem Eingang eines zweiten Differenzverstärkers (8) und eine nur die Metallionenkonzentration im Elektrolyten messende zweite Meßelektrode (4) mit dem zweiten Eingang des Differenzverstärkers (6) verbunden sind, daß der Ausgang des ersten Differenzverstärkers (5) auf einem Eingang eines dritten Differenzverstärkers (6) und der Ausgang des zweiten Differenzverstärkers (8) auf einen Eingang eines vierten Differenzverstärkers (9) geführt sind, deren jeweils zweite Eingänge mit einer Referenzspannung (7; 10) beaufschlagt und der zweite Eingang des dritten Differenzverstärkers (6) additiv mit dem Ausgang des vierten Differenzverstärkers (9) verbunden sind und daß der Ausgang des dritten Differenzverstärkers (6) zum Eingang eines regelbaren Leistungsgleichrichters (15) geführt ist.

|                         |                   |
|-------------------------|-------------------|
| Nummer:                 | 39 22 959         |
| Int. Cl. <sup>4</sup> : | C 25 C 1/00       |
| Anmeldetag:             | 12. Juli 1989     |
| Offenlegungstag:        | 21. Dezember 1989 |

3922959

20\*

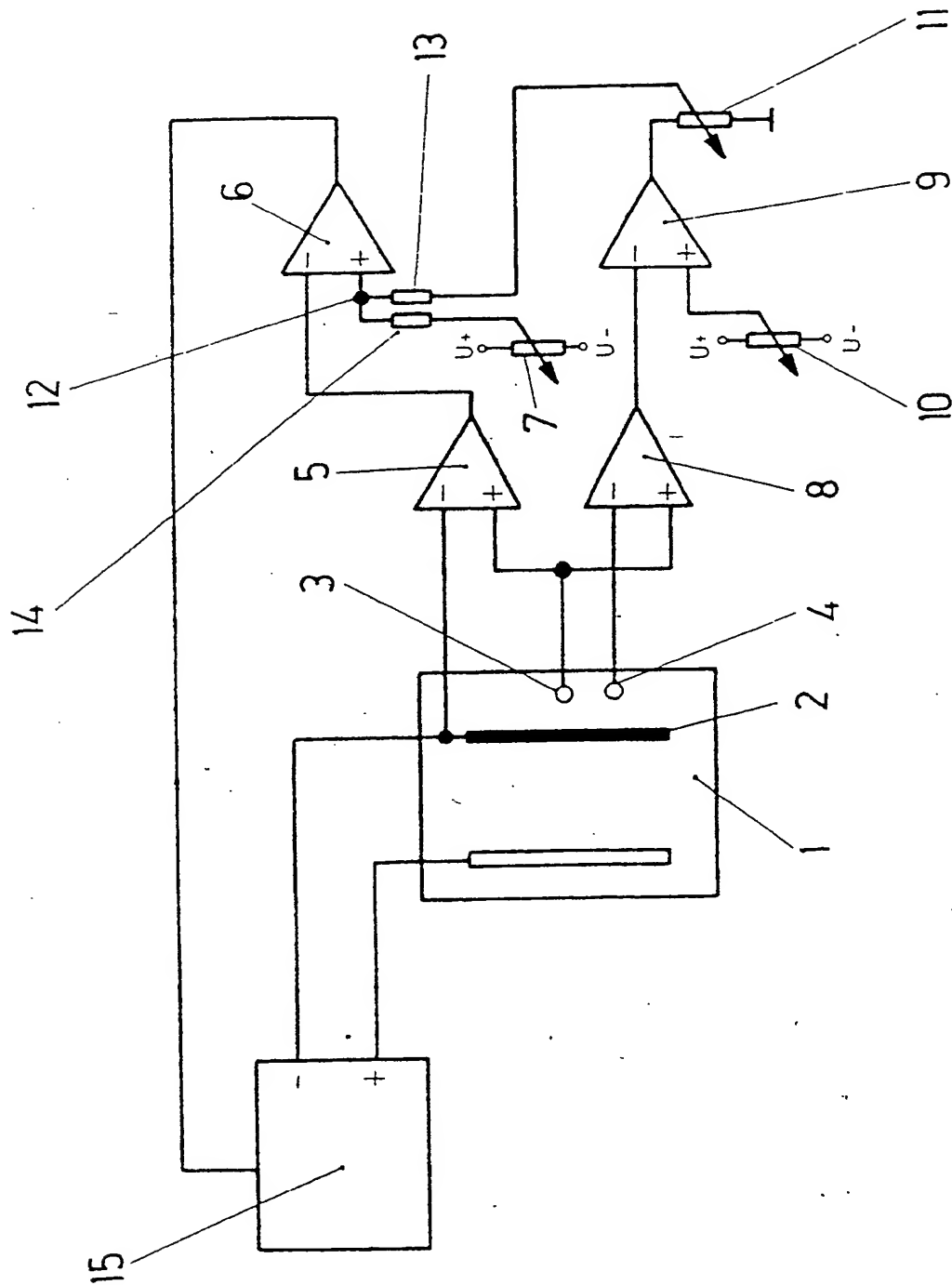


Fig.